

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-75455

(P2002-75455A)

(43) 公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 1 1
2/02		2/02	M 5 H 0 1 7
4/58		4/58	5 H 0 2 9
4/64		4/64	A 5 H 0 5 0
10/38		10/38	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-253731 (P2000-253731)

(22) 出願日 平成12年8月24日 (2000.8.24)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 内野 英夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72) 発明者 尾崎 義幸

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

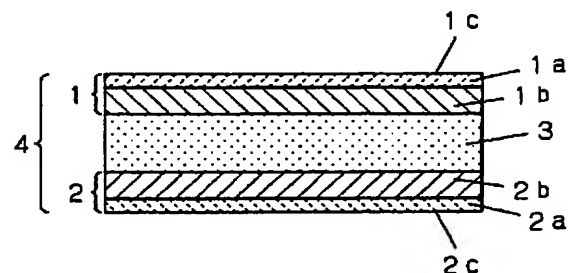
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 安全性、体積効率に優れ、製造コスト低減が可能な構造で、積層単位数により任意の電圧が得られるリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 アルミニウム集電体1a、正極合剤層1b、ポリマー電解質層3、負極合剤層2b、銅集電体2aの順に積層したものを1単位として正極1と負極2の集電体の未塗布面1cと2cを互いに接触させた複数単位積層体を単一の外装ケースに封入した電池で、複数単位の積層により任意の電池電圧が得ることができる。また、安全性が向上し、製造コストの低減が可能である。

- 1 正極
- 1a アルミニウム集電体
- 1b 正極合剤層
- 1c 正極集電体未塗布面
- 2 負極
- 2a 銅集電体
- 2b 負極合剤層
- 2c 負極集電体未塗布面
- 3 ポリマー電解質層
- 4 発電要素



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極集電体、正極合剤、ポリマー電解質、負極合剤、負極集電体を順に積層したものを1単位として正極集電体の未塗布面と負極集電体の未塗布面とを互いに接触させて順次複数の単位を積層し、前記複数単位積層体を単一の外装ケースに封入することにより複数単位積層数に応じた任意の電池電圧が得られるようにしたリチウム二次電池。

【請求項2】 クラッド板からなる金属箔を正極および負極の集電体に用い、前記クラッド板の正極集電体、正極合剤、ポリマー電解質、別のクラッド板面上の負極合剤、同クラッド板の負極集電体をポリマー電解質を介在して1単位として積層した複数単位積層体を単一の外装ケースに封入することにより複数単位積層数に応じた任意の電池電圧が得られるようにしたリチウム二次電池。

【請求項3】 正極活物質が LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 もしくは式中の遷移金属の一部が他の金属で置換されたもので示されるリチウム含有複合酸化物である請求項1または2のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 負極活物質がリチウムを吸蔵したり放出したりすることができる炭素材料である請求項1または2のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 外装ケースが金属製もしくは金属ラミネート樹脂である請求項1ないし4のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 アルミニウム、銅もしくはニッケル集電体が金属箔である請求項1ないし5のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 正極合剤、負極合剤、ポリマー電解質中にリチウム塩もしくはリチウム塩と有機溶媒を含有したポリマー材料を含む請求項1ないし6のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は積層構造を有するリチウム二次電池であって、特に積層する単位数によって任意の電圧が得られる電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、種々の電子機器の駆動用電源としての小型電池、また、環境問題、エネルギー問題等の観点から電気自動車用あるいは夜間電力貯蔵用の大型電池の開発が盛んに行われ、より高電圧、高エネルギー密度で経済性に優れる二次電池の実現への要望が強い。

【0003】これらの要望を満たす最も有望な電池系として、正極にリチウムコバルト複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物等のリチウム含有複合酸化物を、また負極にリチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料を使用した円筒形あるいは長円形、角形のリチウム二次電池が既に実用化されている。しかしながら、これらのリチウ

ムイオン二次電池は可燃性溶媒を電解液として使用するため機器の誤作動、異常使用時には安全性に問題があり、種々の安全保護回路を装備する必要がある。また電気自動車用途に対しては数百ボルトの高電圧を要することから、多数の単電池が必要であり、単電池を直列もしくはは並列に接続した組電池の集電体として用いるため材料費がかさむという問題がある。また集合体となった場合には電池の抵抗も大きなものとなり、取り出せるエネルギーが減少するという問題もある。さらに円筒形の場合には体積効率が良くないので大型化には不利である。

【0004】これに対し平角型構造の電池は体積効率が良いので組電池には適するとして、例えば特開平9-161757、特開平9-320636、特開平9-320637では袋状のセパレータに挟み込んだ極板を順次積層した積層構造の電池が、また特開平10-284055でも電極積層体を複数層積層した平板状積層構造の電池が提案されている。

【0005】しかしながら、これらの電池では円筒形に較べ体積効率が改善されるものの、単セル電圧は変わるものではなく高電圧用途の場合には満足できるものではないという課題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる課題を解決するもので、安全性、体積効率に優れ、製造コスト低減が可能な構造で、積層単位数により任意の電圧が得られる電池を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の第1の構成は正極集電体、正極合剤、ポリマー電解質、負極合剤、負極集電体の順に積層したものを1単位として複数単位積層したものを単一の外装ケース内に封入し、正極集電体と負極集電体の未塗布面同士を互いに接触させたものである。

【0008】また本発明の第2の構成はクラッド板からなる金属箔を正極および負極の集電体として用いるもので、クラッド板の正極集電体、正極合剤、ポリマー電解質、別のクラッド板面上の負極合剤、同クラッド板の負極集電体の順に積層したものを1単位として順次複数単位積層したものを単一の外装ケースに封入したものである。この場合、電解質としてリチウム塩を含有した固体ポリマー電解質もしくはリチウム塩と有機溶媒を含有したポリマー電解質を用いることから電解質自体に流動性がなく、それぞれの単位は共通電解質を持つことなく、単一の外装ケース内であっても独立しており、前記構成で複数単位数の積層により任意の電池電圧を得ることができる。

【0009】前記構成により製造工程が簡略化できるとともに一つの外装ケースからなるセルにもかかわらず、いくつかのセルを直列接続した電圧が得られるため、外装ケースが低減でき、結果としてコストの低減化が可能

となる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図に基づいて説明する。図1は本発明のリチウム二次電池用電極の実施の形態である発電要素の構造を示す模式図で、正極1のアルミニウム集電体1aの片面に塗布された正極合剤層1bと、負極2の銅集電体2aの片面に塗布された負極合剤層2bの間にポリマー電解質層3が挟持されて発電要素4が構成される。

【0011】図2は、図1の発電要素が正極集電体未塗布面1cと負極集電体未塗布面2c同士を接触させた状態で順次積層された複数積層体5をアルミニウムラミネートフィルムパックに挿入した電池の模式図である。6は複数積層体5の正極に設けた正極リード取付端子でアルミニウム製の正極リード7が溶接されている。8は複数積層体5の負極に設けた負極リード取付端子で銅製の負極リード9が溶接されている。10はアルミニウム箔を中間の一層とし、その内側にポリプロピレンフィルムを、外側にポリエチレンテレフタレートフィルムとナイロンフィルムをそれぞれラミネートして一体化したラミネートフィルムから形成された外装ケースである。この外装ケース10の内部に収容された複数積層体5は、正極リード7および負極リード9が外装ケース10の外部へ導出された状態で、気密を確保して外装ケース10の開口部を熱融着等で封口される。

【0012】この実施の形態の電池は、直列に積層接続した複数の発電要素4が単一の外装ケース10に収納されるために、積層した発電要素4の数に応じた任意の電池電圧を得ることができる。また従来の電池を直列に接続した場合に比べ単電池のケース、封口板、集電タブ等が削減できるため工数低減、材料コストの大幅な低減が可能である。

【0013】図3は本発明のリチウムイオン電池の他の実施の形態であるクラッド板を集電体に用いた積層構造の電極を示す模式図である。クラッド板11のアルミニウム箔12の表面に正極合剤層1bが、同クラッド板11の銅箔13の表面に負極合剤層2bが塗布されて、正極および負極兼用クラッド板が構成される。この2組のクラッド板の間に、前記のポリマー電解質層3が挟持されて発電要素14が構成される。

【0014】図4は、図3の発電要素が順次積層された複数積層体の模式的な断面図を示す。積層体の両端すなわち正極側端部15、負極側端部16はクラッド板でもよいし、アルミニウム箔、銅箔の片面にそれぞれ正極合剤、負極合剤を塗布したものでもよい。クラッド板の場合は、正極リードは負極合剤を塗工していない銅箔部分13からとり、負極リードは正極合剤を塗工していないアルミニウム箔部分12からとることになる。端部にアルミニウム箔集電体、もしくは銅箔集電体を使用する場合は正極リード7は図1のアルミニウム箔の未塗工部1

cから、負極リード9は銅箔の未塗工部2cからとることになる。外装ケース10としては、図2に示すラミネートフィルムパックを用いるか、または円筒管を用いることができる。

【0015】この他の実施の形態で積層した電池も前記と同様の効果を有するとともに、クラッド板によって正極と負極が接続されることから大幅な工数およびコスト低減が可能である。

【0016】なお、いずれの実施の形態においても外装体が金属の場合には、その金属によって積層体の一部の正極もしくは負極集電体を露出させ、接触させることにより端子とすることもできるのであって、前記構成で記載した構造、部品、材質に限定するものではない。

【0017】また、前記正極集電体の材質としてはアルミニウム箔、また、負極集電体としては銅もしくはニッケル金属箔が好ましいが、特にこれらに限定するものではなく、網体であってもいい。

【0018】また、前記クラッド板は特に限定するものではなく、溶融法、圧接法等、アルミニウムと異種材料の接合で用いられる各種の方法が考えられるが、熱間圧接、冷間圧接等の圧接法によるものが好ましい。

【0019】前記正極合剤層は正極活物質、導電剤、リチウム塩もしくはリチウム塩を溶解した非水電解液を含有したポリマーからなる。正極活物質としては、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 もしくは式中の遷移金属の一部がNi、Fe、Cr、Ti、V等の他の遷移金属で置換されたリチウム含有複合酸化物、もしくはB、Al、P、Sn、Si等遷移金属以外の金属、半金属の化合物で置換されたもので示されるリチウム含有複合酸化物を用いることができるが、特にこれらに限定するものではない。導電剤としては人造黒鉛、アセチレンブラック等の炭素材料が用いられる。電解液としては、従来の電池に使用されている非水系の溶媒およびリチウムを含有する電解質塩が用いられる。具体的にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状エステル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の直鎖状エステル、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテルからなる群から選ばれた1種もしくは2種以上の溶媒が用いられる。また電解質塩としては LiPF_6 、 LiBF_4 等、無機塩が用いられる。電解液を保持するポリマーとしては、例えばポリエチレンオキサ이드（以下、PEOと云う）がマトリクスとして用いられる。

【0020】前記負極合剤層は負極活物質、導電剤、リチウム塩もしくはリチウム塩を溶解した非水電解液を含有したポリマーからなる。前記負極活物質としてはリチウム金属、リチウム合金、リチウムを吸蔵放出する酸化物、チッ化物などの化合物、炭素材料等があげられるが、形状変化の大きい溶解型電極であるリチウム金属、

リチウム合金等は好ましくはなく、酸化物、チッ化物等の化合物、もしくは炭素材料、なかでも炭素材料が最も好ましい。なお導電剤、電解液および電解液を保持するポリマーとしては、前記正極で用いられるものが使用可能である。

【0021】前記ポリマー電解質としては、リチウム塩のみを含有した固体ポリマー電解質もしくは、電解液を含有させたゲル電解質として用いられる。ポリマー電解質の材料としては、PEO、ポリプロピレンオキシド（以下、PPOと云う）、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等の複合体のマトリクス、もしくはこれらのイソシアネート架橋体、または低分子量PEO、PPO等イオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化したポリマー電解質、フェニンオキシド、フェニンスルフィド系ポリマー等の重合体を使用できる。

【0022】前記外装ケースとしては金属上に熱融着性樹脂をラミネートした複合体もしくは金属缶が用いられる。ラミネート複合体の外装金属にはアルミニウム、鉄、銅、ニッケル、チタン等の金属、ステンレスやアルミニウム合金等の合金が使用できる。ラミネート複合体の熱融着性樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の高分子フィルムが使用できる。また金属缶としてはアルミニウム、鉄、ステンレス等が使用できる。

【0023】

【実施例】以下、具体的に本発明の実施例を説明するが、これらの実施例により本発明が限定されるものではない。

【0024】（実施例1）まず、ポリエチレンオキサイドに、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを体積比1：1で混合した混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム溶解して濃度1.5Mの電解液を含有させてポリマーゲル電解質を作製した。これにリチウムマンガン複合酸化物（ LiMn_2O_4 ）の粉末、およびカーボンブラックとしてアセチレンブラックを重量比10：80：10の割合で混合して正極合剤ペーストを作製し、これを厚み20 μm のアルミニウム箔の片面に塗布、乾燥して正極シートを作製した。

【0025】次に、前記ポリマーゲル電解質と、人造黒鉛を重量比22：78の割合で混合して負極合剤ペーストを作製し、これを厚み18 μm の銅箔の片面に塗布、乾燥して負極シートを作製した。

【0026】続いて、前記ポリマーゲル電解質に対し、塗着により膜を形成し、室温放置乾燥してシート状のポリマー電解質層を作製した。

【0027】次いで、前記シート状正極、シート状負極、シート状ゲルポリマー電解質層から寸法15cm角のシート片を取り出した。この正極シート片、負極シート片の間にポリマー電解質層シート片を介在して積層し

て発電要素を作製した。この発電要素を2個直列に積層して二層構造積層体とし、この積層体の正極および負極それぞれの端部に集電リードをスポット溶接で取り付けた。また、それぞれの発電要素間は、かしめにより電気的に接続した。

【0028】ついで、この積層体を袋状にしたアルミラミネートフィルムに挿入し、正極、負極からそれぞれ端子を外部に導出した状態で減圧しながら封口、熱融着して二層構造の積層電池を得た。

【0029】この電池を充放電電流密度0.5mA/cm²とし、充電終止電圧8.6V、放電終止電圧6.0Vまで放電し、これを10サイクル行い、10サイクル目の平均電圧が7.6V、正極容量密度110mAh/gを得た。

【0030】（実施例2）冷間圧接法で接合した厚み0.05mmのアルミニウムと厚み0.05mmの銅のクラッド板片を直径15mmの円盤状のものとして切り出し、これを正極および負極の集電体とした。

【0031】まず、前記クラッド板片のアルミニウム面に実施例1の正極合剤を、銅面に負極合剤を塗布して、両側に極性の異なる合剤層を有するクラッド両極板電極を作製した。次に、前記クラッド板のアルミニウム箔面のみ実施例1の正極合剤を塗布し、塗布面と反対側の銅面を露出させたクラッド正極板を作製した。また、これとは逆に前記クラッド板の銅箔面のみ実施例1の負極合剤を塗布し、塗布面と反対側のアルミニウム面を露出させたクラッド負極板を作製した。

【0032】続いて、クラッド正極板と第一のクラッド両極板との間、第一と第二のクラッド両極板の間、第二のクラッド両極板とクラッド負極板との間に前記シート状ポリマー電解質を挿入して三層構造積層体とした。この積層体のクラッド正極板の銅面にアルミニウム製の正極封口板を、負極クラッド板のアルミニウム面には銅製の負極封口板を取り付け、これをポリエチレン製の絶縁チューブに挿入し、封口板にガasketを装着して、ステンレス製筒に挿入し、開口部を封口して円筒形電池を得た。本実施例では正極封口板、負極封口板の材質として通常、非水電解液二次電池で使用されているアルミニウム、銅を用いたが、この場合、いずれも電解質とは接触していないため特にアルミニウム、銅に限定されるものではなく、ニッケル、鉄、チタン、ステンレス等、各種の金属を用いることもできるし、また、導電性があれば金属でなくてもよい。この電池を充放電電流密度0.5mA/cm²とし、充電終止電圧12.9V、放電終止電圧9.0Vまで放電し、これを10サイクル行い、平均電圧が11.4V、正極容量密度110mAh/gを得た。

【0033】（実施例3）実施例1のシート状正極と実施例2の第一のクラッド両極板の間、第一と第二と第三のクラッド両極板の間、第三のクラッド両極板と実施例

1のシート状負極の間に前記シート状ポリマー電解質を挿入して四層構造積層体とした。実施例1と同様にして正極および負極の集電端子を取付け、アルミニウムラミネートフィルムパックに挿入、封口して四層積層構造の電池を得た。

【0034】この電池を $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ とし、充放電電流密度を評価したところ、充電終止電圧 17.2V 、放電終止電圧 12V まで放電し、これを10サイクル行い、平均電圧が 15.2V を得た。

【0035】(実施例4)負極集電体として厚み $15\mu\text{m}$ のニッケル箔を用いる以外は実施例1と同様の方法で五層構造の積層電池を得た。

【0036】この電池を $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ とし、充放電電流密度を評価したところ、充電終止電圧 21.5V 、放電終止電圧 15V まで放電した場合、平均電圧が 19.0V を得た。

【0037】なお、実施例1、3、4では外装ケースとしてアルミニウムラミネートフィルムを用いたが、他の金属のラミネートフィルムを用いても前記実施例と同様の特性を得ることができる。

【0038】また、実施例2ではステンレス缶を用いたが他の金属缶を用いても前記実施例と同様の特性を得ることができる。

【0039】また、実施例2では正極封口板、負極封口板の材質としてそれぞれ通常、非水電解液二次電池で使用されているアルミニウム、銅を用いたが、この場合、いずれも電解質とは接触していないため特にアルミニウム、銅に限定されるものではなく、ニッケル、鉄、チタン、ステンレス等、各種の金属を用いることもできるし、また導電性があれば金属でなくてもよい。

【0040】

【発明の効果】以上のように、正極集電体、正極合剤、ポリマー電解質、負極合剤、負極集電体の順に積層したものを1単位として正極集電体の未塗布面と負極集電体の未塗布面を互いに接触させた複数単位積層体を単一の

外装ケースに封入した電池、または、クラッド板からなる金属箔を集電体に用いてその一表面に正極活物質を、他表面に負極活物質を塗布したものをポリマー電解質を介して1単位として順次複数積層した複数単位積層体を単一の外装ケースに封入した電池で、複数単位の積層により任意の電池電圧が得ることができる。また、工程の簡略化が可能なため、製造コスト低減が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の発電要素の模式断面図

【図2】同複数層構造電池の模式断面図

【図3】本発明の他の実施の形態の発電要素の模式断面図

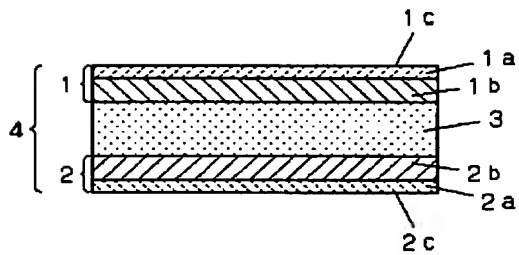
【図4】同複数積層構造電池の模式断面図

【符号の説明】

- 1 正極
- 1a アルミニウム集電体
- 1b 正極合剤層
- 1c 正極集電体未塗布面
- 2 負極
- 2a 銅集電体
- 2b 負極合剤層
- 2c 負極集電体未塗布面
- 3 ポリマー電解質層
- 4, 14 発電要素
- 5 複数積層体
- 6 正極リード取付端子
- 7 正極リード
- 8 負極リード取付端子
- 9 負極リード
- 10 外装ケース
- 11 クラッド板
- 12 アルミニウム箔
- 13 銅箔
- 15 正極側端部
- 16 負極側端部

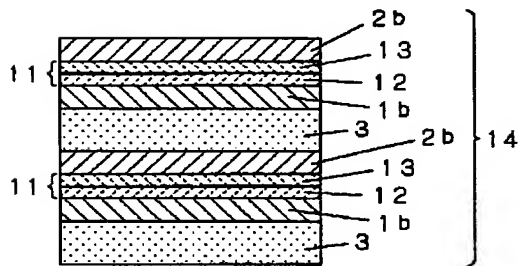
【図1】

- 1 正極
- 1a アルミニウム集電体
- 1b 正極合剤層
- 1c 正極集電体未塗布面
- 2 負極
- 2a 銅集電体
- 2b 負極合剤層
- 2c 負極集電体未塗布面
- 3 ポリマー電解質層
- 4 発電要素



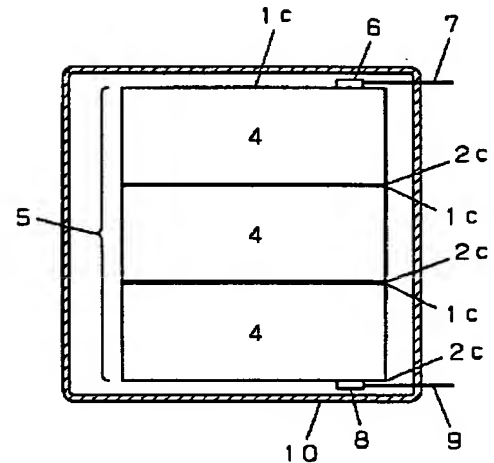
【図3】

- 11 クラッド板
- 12 アルミニウム箔
- 13 銅箔
- 14 発電要素



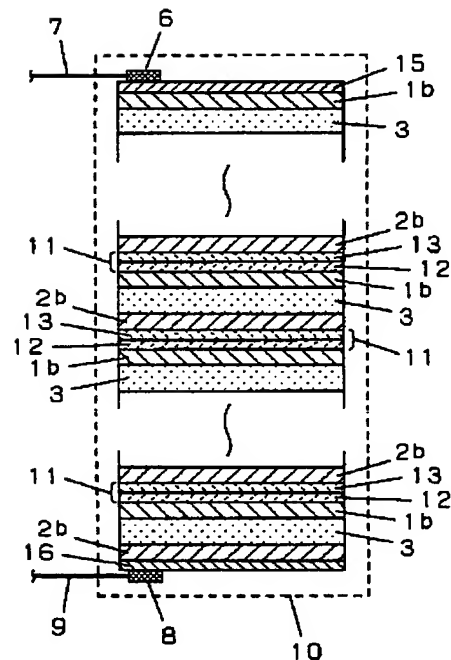
【図2】

- 5 複数積層体
- 6 正極リード取付端子
- 7 正極リード
- 8 負極リード取付端子
- 9 負極リード
- 10 外装ケース



【図4】

- 15 正極側端部
- 16 負極側端部



フロントページの続き

(72)発明者 守田 彰克
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H011 AA09 CC02 CC06 CC08
5H017 AA03 AS03 BB11 CC01 EE01
EE04 EE05
5H029 AJ14 AK03 AL06 AL07 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 AM16
BJ06 BJ12 DJ02 DJ07 EJ01
5H050 AA19 BA17 CA07 CA08 CA09
CB01 CB02 CB07 CB08 CB12
DA06 DA07 DA08 FA02 FA03

